



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 624 360 A1**

27. Dec 1994  
PCT/EP00/07992

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **94810268.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **A61K 6/06, A61L 27/00,  
C04B 35/48**

(22) Anmeldetag : **06.05.94**

(30) Priorität : **07.05.93 CH 1410/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**17.11.94 Patentblatt 94/46**

(84) Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder : **METOXIT AG  
CH-8240 Thayngen (CH)**

(72) Erfinder : **Rieger, Dr. Wolfhart  
Zur Mühle  
CH-8263 Buch (CH)**

(74) Vertreter : **Peege, Klaus  
Hiebsch & Peege AG  
Vordergasse 56  
Postfach 226  
CH-8201 Schaffhausen (CH)**

(54) **Werkstoff für Prothesen.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Yttriumoxid stabilisiertes, in überwiegend tetragonaler Form vorliegendes Zirkonoxid der Zusammensetzung  $ZrO_2$  92,1% bis 93,5%,  $Y_2O_3$  4,5% - 5,5%,  $HfO_2$  1,8% bis 2,2%, Verunreinigungen höchstens 0,2% zur Herstellung dichtgesinterten Halbzeuges wie Platten, Rondellen oder dgl. als Ausgangsmaterial für Prothesen.

EP 0 624 360 A1

Die Erfindung betrifft einen keramischen Werkstoff zur Herstellung von Prothesen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Zur Herstellung von Prothesen (Endoprothesen, Exoprothesen) sind metallische und keramische Werkstoffe bekannt.

Als metallische Werkstoffe haben Chrom/Kobalt-Stähle und Titanlegierungen Eingang in die Prothetik gefunden. Beide Werkstoffe sind im wesentlichen biokompatibel, d.h. körpertverträglich. Chrom/Kobalt-Stähle finden Verwendung als Werkstoff für Endoprothesen, da sich diese Stähle beständig gegen körpereigene Flüssigkeiten mit einer Wasserstoffionenkonzentration konstant nahe 7 ( $\text{pH}7 = \text{neutral}$ ) gezeigt haben. Diese Beständigkeit ist hingegen nicht im Mundbereich mit starken pH-Wert-Schwankungen gegeben. Titanlegierungen ( $\text{TiAl6N}$ ,  $\text{TiAl6Nb}$ ) sind im Gegensatz zu Chrom/Kobalt-Stählen pH-Wert schwankungsresistent. Sie finden somit als Werkstoffe für Endoprothesen und für Prothesen im Mundbereich (Exoprothesen) Anwendung, ihr Nachteil liegt jedoch im Vergleich zu Chrom/Kobalt-Stählen darin, dass diese Titanlegierungen eine nicht vollständig ausreichende Festigkeit aufweisen. Beide metallische Werkstoffe sind jedoch vergleichsweise leicht mechanisch, d.h. spanabhebend bearbeitbar.

Alternativ zu den metallischen haben sich für Endo- und Exoprothesen auch keramische Werkstoffe qualifiziert. An keramische Werkstoffe sind folgende Anforderungen zu stellen. Sie müssen bioinert, d.h. beständig gegen Körperflüssigkeiten sein. Zur Vermeidung der Aufnahme von Körperflüssigkeiten dürfen keramische Prothesen, insbesondere Endoprothesen nicht porös sein. Weiter wird Korrosionsbeständigkeit gefordert, d.h. oberflächlicher Angriff oder Abtrag der Prothesen ist auszuschliessen. Als weitere Anforderungen sind zu stellen eine dem Verwendungszweck der Prothese entsprechende Festigkeit und Biokompatibilität. Keramische Werkstoffe haben vorstehende Anforderungen gesamthaft zu erfüllen, Nichterfüllung einer Anforderung lässt einen keramischen Werkstoff prothetisch ausser Betracht fallen.

Für lasttragende Endo- und Exoprothesen haben sich zwei keramische Werkstoffe qualifiziert, nämlich Aluminiumoxid ( $\text{AL2O3}$ ) mit einem  $\text{AL2O3}$  Anteil von 99,85%, Rest andere Bestandteile, und Zirkonoxid ( $\text{ZrO2}$ ) in überwiegend tetragonaler Struktur, stabilisiert durch Magnesiumoxid ( $\text{MgO2}$ ) oder durch ein Oxid der seltenen Erden, vorzugsweise Yttriumoxid ( $\text{Y2O3}$ ) oder Ceroxid ( $\text{CeO2}$ ).

Der Verwendung dieser vorstehend genannten keramischen Materialien sind in der Prothetik deutliche Grenzen gezogen, indem sie zur Herstellung kompliziert dreidimensional ausgebildeter Prothesen, z.B. Zahn-, Finger-, Rückgratteilprothesen etc. wenig geeignet erscheinen. Vorgesinterte  $\text{AL2O3}$  Prothesenhalbzeuge, die nach Fertigbearbeitung dicht-

gesintert werden müssen, zeichnen sich durch grosse Härte und sehr schwere maschinelle Bearbeitbarkeit aus. was dazu führte, dass  $\text{AL2O3}$  im Dentalbereich - Prothesen, beispielsweise Kronen und Brücken, können Wandstärken bis minimal 0,2 mm haben - keinen Eingang fand. Vergleichbar verhält es sich mit  $\text{ZrO2}$ . In gesinteter Form ist es im Vergleich zu  $\text{AL2O3}$  noch schwerer bearbeitbar. In poröser Form ist es vergleichsweise leicht bearbeitbar, es würde sich also zur maschinellen Formgebung komplizierter dreidimensionaler Strukturen, d.h. Körpern in diesem Zustand eignen, wenn in der Prothetik zur Vermeidung der Porosität nicht allgemein Dichtsinterung gefordert wäre. Im Dentalbereich ist neben der Dichtsinterung zur Beseitigung der Porosität die Dichtsinterung zusätzlich für die Ausbildung von Prothesen filigraner Wandstärken und/oder dünner Stege unabdingbar.

Es ist die maschinelle Nacharbeiten und Reinigung erfordernde Dichtsinterung vorgefertigter Protheseteile, die auch  $\text{ZrO2}$  in seiner Verwendbarkeit zur Herstellung von Prothesen Grenzen gezogen hat, indem relativ grosse lasttragende Prothesen nicht aber kleine, strukturell komplizierte Prothesen, wie Zahn- oder Fingerprothesen mit diesem keramischen Werkstoff herstellbar sind, es liegt mithin für Zirkonoxid ( $\text{ZrO2}$ ) der vorstehend beschriebenen Art ein begrenztes Anwendungsspektrum vor. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das Anwendungsspektrum von  $\text{ZrO2}$  so zu erweitern, dass mit diesem keramischen Werkstoff die prothetische Produktpalette von lasttragenden grossen bis kompliziert geformten Klein- und Grossimplantaten mit möglichst wenigen  $\text{ZrO2}$  Werkstoff-Varianten abgedeckt werden kann und überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe mit der im Anspruch 1 gekennzeichneten Zusammensetzung gelöst werden kann.

Der erfindungsgemässe Werkstoff ist keramisch, bioinert, korrosionsbeständig, er besitzt gegenüber den genannten metallischen Materialien eine deutlich höhere Festigkeit und ist nachgewiesenermassen biokompatibel. Diese Vorteile werden ergänzt dadurch, dass zur Herstellung von Prothesen der erfindungsgemässe Werkstoff zunächst zu einem dichtgesinterten Halbzeug verarbeitet werden kann, aus dem anschliessend eine Prothese durch maschinelle Bearbeitung herstellbar ist.

Bei Verwendung des erfindungsgemässen Werkstoffes kann die Dichtsinterung zwar nicht vermieden werden, sie wird aber im Gegensatz zur derzeit herrschenden Praxis im Fertigungsablauf einer Prothese in Richtung eines Halbzeuges verschoben, bei dem die Probleme der Schwindung, Nacharbeit, Säuberung von Verunreinigungen ohne Belang sind.

**Beispiel:**

92,1% bis 93,5%  $ZrO_2$  werden mit 4,5% bis 5,5%  $Y_2O_3$  und 1,8% bis 2,2%  $HfO_2$ , wobei alle Verunreinigungen ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) höchstens 0,2% (alle %-Angaben sind Gewichts%) gemischt zu einem Halbzeug, z.B. einer Platte oder Rondelle geformt und das Halbzeug wird anschliessend dicht gesintert. Das Halbzeug zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit, mittlere Zähigkeit und kleine Korngrösse aus. Durch maschinelle Bearbeitung kann das Halbzeug zu Endo- oder Exoprothese grosser oder kleinster Dimensionierung und komplizierter Struktur und filigraner Wandungsbildung umgestaltet werden.

5

10

15

**Patentansprüche**

1. Yttriumoxid stabilisiertes, in überwiegend tetragonaler Form vorliegendes Zirkonoxid der Zusammensetzung  $ZrO_2$  92,1% bis 93,5%,  $Y_2O_3$  4,5% - 5,5%,  $HfO_2$  1,8% bis 2,2%, Verunreinigungen höchstens 0,2% zur Herstellung dichtgesinterten Halbzeuges wie Platten, Rondellen oder dgl. als Ausgangsmaterial für Prothesen.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 81 0268

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8718, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 87-125072 & JP-A-62 065 972 (SHINAGAWA FIRE BRICK) 25. März 1987 * Zusammenfassung *	1	A61K6/06 A61L27/00 C04B35/48
Y	EP-A-0 218 853 (TORAY INDUSTRIES INC) * Spalte 32, Zeile 1 - Zeile 4; Ansprüche *	1	
Y	R.J.BROOK 'CONCISE ENCYCLOPEDIA OR ADVANCED CERAMIC MATERIALS' 1990, PERGAMON PRESS, OXFORD * Seite 526, linke Spalte, Absatz 7 *	1	
A	US-A-4 328 296 (K. TANAKA) * Beispiel; Tabelle 1 *	1	
A	EP-A-0 262 299 (DIDIER-WERKE AG)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	DE-U-87 08 806 (FRIEDRICHSFELD GMBH KERAMIK- UND KUNSTSTOFFWERKE)		A61K A61L C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 19. August 1994	Prüfer Cousins-Van Steen, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)